

·教学·

数形结合讲解高分子溶液的相分离

范吉昌* 郭福全 乔玉辉 胡鹏飞

(洛阳理工学院材料科学与工程学院, 洛阳 471023)

摘要: 高分子溶液的相分离是高分子物理学习的难点之一。本文推导了高分子溶液发生相分离后混合自由能的变化, 应用数学中凸凹函数的图像性质, 通过数形结合的方式对高分子溶液的相分离一节进行讲解, 绝大多数同学都能很好地理解, 取得了较好的教学效果。

关键词: 高分子物理; 高分子溶液; 相分离

Teaching of Phase Separation of Polymer Solution by Number-shape Combination

FAN Ji-chang*, GUO Fu-quan, QIAO Yu-hui, HU Peng-fei

(Department of Material Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: The content of phase separation of polymer solution is one of the difficulties on polymer physics study. In this paper, the change of free energy of mixing of polymer solution after phase separation is deduced. By using the properties of image of convex and concave function, the section of phase separation of polymer solution is explained by method of number-shape combination, which can be well understood by most students and achieved good teaching effects.

Keywords: Polymer physics; Polymer solution; Phase separation

引用: 范吉昌, 郭福全, 乔玉辉, 胡鹏飞. 数形结合讲解高分子溶液的相分离. 高分子通报, 2024, 37(1), 133–136

Citation: Fan, J. C.; Guo, F. Q.; Qiao, Y. H.; Hu, P. F. Teaching of phase separation of polymer solution by number-shape combination. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(1), 133–136

《高分子物理》是高分子材料与工程专业一门核心课, 内容庞杂, 很多知识抽象难懂。为了改善教学效果, 很多老师^[1-4]对高分子物理的教学进行了有益的探索和研究。高分子溶液是高分子物理的一部分重要内容。学习高分子稀溶液的性质可以用来研究高分子链的某些结构参数, 如分子量及分子量分布、均方末端距等; 溶液纺丝时的纺丝液、涂料和胶粘剂属于高分子浓溶液范畴, 聚合物增塑体系和聚合物的共混改性体系也属于高分子溶液的范畴。因此, 学习高分子溶液的性质

对于研究高分子链的结构和工程应用都有重要意义。但是作者在长期的教学过程中发现学生对这一章节的内容理解不够透彻, 相分离方面的知识更是学习的难点。因此本文介绍通过简单易懂的方式讲解高分子溶液相分离一节。

背景知识

高分子溶液是指聚合物以分子状态分散在溶剂中所形成的均相体系。对于聚合物和溶剂组成的二元体系而言, 这种均相体系并非一定是稳定

2023-03-21 收稿, 2023-05-15 录用, 2023-11-22 网络出版

基金项目: 工程教育认证背景下《聚合物成型工艺学》教学改革的探索和实践, 聚合物成型工艺学课程思政建设

* 通信联系人: 范吉昌, E-mail: jihua fan@163.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.109

的。高分子溶液一定条件下可能分为两相，其中含聚合物较多的一相称为“浓相”，含聚合物较少的一相称为“稀相”，这种现象称为高分子溶液的相分离。

教材^[5]在介绍高分子溶液的热力学理论时采用的是Flory-Huggins格子模型。Flory和Huggins从液体的似晶格模型出发，用统计热力学的方法，推导出了高分子溶液的混合熵、混合热和混合自由能的关系式。

$$\Delta S_M = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (1)$$

$$\Delta H_M = \chi_1 RT n_1 \phi_2 \quad (2)$$

$$\Delta G_M = RT(\chi_1 n_1 \phi_2 + n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (3)$$

其中 n_1 、 n_2 分别为溶剂和溶质的摩尔数，Huggins 参数 $\chi_1 = \frac{(Z-2)\Delta W_{1-2}}{kT}$ ， ϕ_1 、 ϕ_2 分别为溶剂和溶质的体积分数，即：

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + x n_2} \quad (4)$$

$$\phi_2 = \frac{x n_2}{n_1 + x n_2} \quad (5)$$

式中： x 为一条大分子链包含的链段数，在似晶格模型中为一条大分子链占用的格子数。

$$\Delta \mu_1 = \left[\frac{\partial(\Delta G_M)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_2} = RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \right] \quad (6)$$

相分离讲解

为了判断聚合物和溶剂组成的二元溶液体系是否在任意比例下都能互溶，教材中通过 $\Delta G_M - \phi_2$ 的关系曲线进行分析。为了直观作出它们的关系图，对混合自由能的表示形式做了变化。设体系的总体积为 V ，格子的摩尔体积为 $V_{m,u}$ ，则有：

$$\phi_1 = \frac{n_1 V_{m,u}}{V}, \quad n_1 = \frac{V \phi_1}{V_{m,u}} \quad (7)$$

$$\phi_2 = \frac{x n_2 V_{m,u}}{V}, \quad n_2 = \frac{V \phi_2}{x V_{m,u}} \quad (8)$$

于是混合自由能改写为：

$$\Delta G_M = \frac{RTV}{V_{m,u}} \left[(1 - \phi_2) \ln(1 - \phi_2) + \chi_1 \phi_2 (1 - \phi_2) + \frac{\phi_2}{x} \ln \phi_2 \right] \quad (9)$$

分析一个均相体系是否能发生相分离，需要

看假定发生相分离后自由能是否减小。如果相分离后自由能增大了，则不能发生相分离，相反，则体系不稳定而发生相分离。对于相分离前后自由能的变化，可以直观地由 $\Delta G_M - \phi_2$ 函数图像进行判断。当 χ_1 取不同值时，曲线的形状不同，下面以凹曲线(图1中line 1)为例，分析如果发生相分离后的自由能变化。

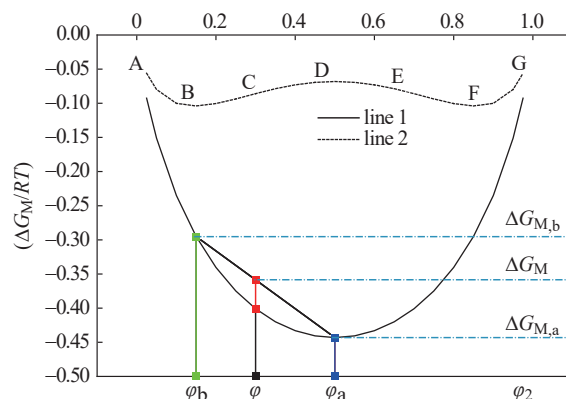


图1 高分子溶液 $\Delta G_M - \phi_2$ 的关系曲线

Figure 1 $\Delta G_M - \phi_2$ curve of polymer solution

(注：作图时 $V = V_{m,u}$ ， $\chi = 1$ ，当Huggins参数 $\chi_1 = 1$ 时得到 line 1， $\chi_1 = 2.5$ 时得到 line 2)

如某高分子溶液体系总体积为 V ，聚合物体积分数为 ϕ ，此时混合自由能为 ΔG_M ，若发生相分离，必然产生一相体积分数为 ϕ_a 的浓相和一相体积分数为 ϕ_b 的稀相。设浓相和稀相的体积分别为 V_a 、 V_b ，体积为 V 时对应的混合自由能分别为 $\Delta G_{M,a}$ 、 $\Delta G_{M,b}$ ，如果分相后体积不变，则有：

$$\phi_a V_a + \phi_b V_b = \phi V \quad (10)$$

$$V_a + V_b = V \quad (11)$$

$$\Delta G_M' = \frac{V_a}{V} \Delta G_{M,a} + \frac{V_b}{V} \Delta G_{M,b} \quad (12)$$

联立式(10)~(12)解得：

$$\Delta G_M' = \frac{\phi - \phi_b}{\phi_a - \phi_b} \Delta G_{M,a} + \frac{\phi_a - \phi}{\phi_a - \phi_b} \Delta G_{M,b} \quad (13)$$

很容易证明，图像上点 $(\phi, \Delta G_M')$ 正好在点 $(\phi_a, \Delta G_{M,a})$ 和 $(\phi_b, \Delta G_{M,b})$ 所连直线上。很显然 $\Delta G_M' > \Delta G_M$ ，也就是说此体系若发生相分离，会导致混合自由能增加，故此溶液体系不会发生相分离。由上述推导可知，判断某体积分数的溶液体系是否稳定，只需分别在曲线上该体积分数对应点的两侧任意找两点连成直线段，看线段在该点的上方还是下方，如果所有的线段都在对应点上方，则体系是稳定的，否则体系是不稳定的。

由凹函数的图形性质可以清楚地知道在凹曲线上任何体积分数 φ 构成的高分子溶液体系都是稳定的,也就是说在这种条件下(χ_1 小于某一临界值时),聚合物和溶剂是互溶的。同理,如果图形是凸曲线,则在该体积分数范围内都是不稳定的,必然会发生相分离。

下面分析line 2, ΔG_M 在点B和F处出现极小值,在D点出现极大值,点C和E为曲线的拐点。在AB和FG段,函数图像为凹曲线,按照上述分析方法可以很容易判断出此时的溶液体系是稳定的。而曲线CDE段的图像为凸曲线,分离成两相时混合自由能减少,故体系是不稳定的,最终必然分离成 φ_B 、 φ_F 两相(φ_B 、 φ_F 分别为极小值点B和F对应的体积分数)。值得注意的是BC和EF段,虽然这两段函数图像也是凹曲线,但是可以分离成 φ_B 、 φ_F 两相(连接B、F两点的直线段在这两段曲线的下方)。但是由于这两段是凹曲线,在进行分相时必然要经历混合自由能增加的过程,所以这种体系在一定条件下才会发生相分离,也就是说体系处于亚稳态。

需要注意的是,图1中显示的是 $x=1$ 时的曲线,即假设一条高分子链只包含一个链段,占用一个格子。这个假设显然不符合高分子的概念,只是在此条件下函数图像对称性好,便于利用该图像进行相关知识的讲解。实际的高分子 $x \gg 1$, $\Delta G_M - \varphi_2$ 的关系曲线是不对称的。图2中显示了 x 取不同值时,通过设置适合的 χ_1 值得到的曲线。

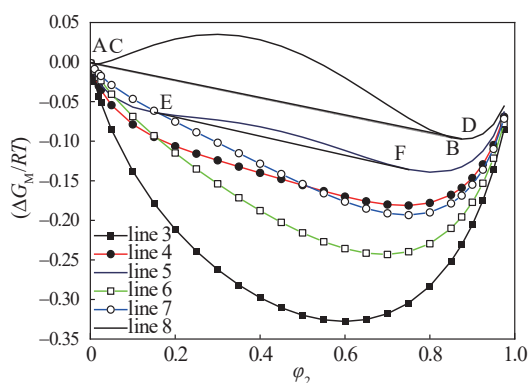


图2 $x > 1$ 时 $\Delta G_M - \varphi_2$ 的关系曲线

Figure 2 $\Delta G_M - \varphi_2$ curves when $x > 1$

图2中, line 3、line 4、line 5 为 $\chi = 2$ 、 $\chi_{1,C} = 1.457$, χ_1 分别为0.8、1.457和1.7时的曲线, line 6、line 7、line 8 为 $\chi = 5$ 、 $\chi_{1,C} = 1.047$, χ_1 分别为0.8、1.047和1.7

时的曲线。

按照上述数形结合的分析方法能够快速对图2中显示的不同条件下的溶液的稳定性进行分析。当 χ_1 小于临界值时,整个曲线都是凹曲线(如line 3和line 6),此时溶液体系不会发生相分离;当 χ_1 等于临界值时,曲线上存在一段斜率不为0的直线段(如line 4和line 7),直线段斜率的绝对值随 x 值的增大而增大,当 φ_2 处于直线段区域时体系不稳定,因为对于直线段区域的点,都可以在其两侧找到两点连接而成直线段使该点不在直线段下方,当 φ_2 为其他值时体系是稳定的。

当 χ_1 大于临界值时, $\Delta G_M - \varphi_2$ 的图像为不对称的“w”形(如line 8),有时极大值点和左侧的极小值点甚至不明显(如line 5),对于这两种情况,不能以极值点作为判断是否发生相分离的关键点,因为溶液相分离成两个极小值点所对应的 φ_2 时,体系的 ΔG_M 并不是最小。下面以line 8为例进行说明。假设曲线的极小值点分别为C和D,对应的体积分数分别为 φ_C 和 φ_D ,连接点C、D作直线段。如果在line 8下方做一条切线,切点分别为A和B,对应的体积分数分别为 φ_A 和 φ_B ,连接点A、B作直线段,会发现线段CD在AB的上方,说明溶液相分离为体积分数分别为 φ_A 和 φ_B 两相时混合自由能更小,实际上,相分离为体积分数分别为 φ_A 和 φ_B 两相时混合自由能也最小。因此可以断定,当溶液体积分数 φ_2 对应 $\Delta G_M - \varphi_2$ 曲线上的点位于线段AB上方时,溶液会发生相分离,且分离为体积分数分别为 φ_A 和 φ_B 两相。当 $\varphi_2 < \varphi_A$ 或 $\varphi_2 > \varphi_B$ 时,溶液体系稳定。用同样的方式可以对曲线line 5做切线段EF,对左侧极小值点不明显的情况进行分析,在此不再赘述。

从图2还可以看出,当 χ_1 的值相同时, x 的值越大,发生相分离的 φ_2 的范围越大,也就是说如果 $\chi_1 > \chi_{1,C}$ 时,聚合物的分子量越大,越不容易形成均相溶液体系。可以想象,当 x 足够大时,只要 χ_1 稍微大于临界值,即使高分子溶液很稀,也会发生相分离。

结论

本文计算了高分子溶液体系发生相分离后自由能的变化 $\Delta G_M'$,发现点 $(\varphi, \Delta G_M')$ 正好在图像上点 $(\varphi_a, \Delta G_{M,a})$ 和 $(\varphi_b, \Delta G_{M,b})$ 所连直线上,通过数形结合的方式,在 $\Delta G_M - \varphi_2$ 的关系曲线上比较相

分离前、后混合自由能的大小。介绍了直观地判断高分子溶液能否发生相分离的方法,即连接可能分为两相的体积分数 φ_2 在曲线上对应的两点成直线段,观察直线段在所判断点的上方还是下方。在实际教学过程中应用该方法讲解高分子溶液相分离一节,取得了很好的教学效果。

参考文献

- 1 郭改萍,于建香,戴玉华. 浅谈高分子物理教学的形象化. 高分子通报, **2022**, (9), 144–146.
- 2 赵丽芬,张如良,刘欣,何海峰. 结合生活实际的《高分子物理》教学:以玻璃化转变为例. 高分子通报, **2016**, (2), 100–101.
- 3 何平笙,杨海洋,朱平平. 试论高聚物结构与性能关系的三个层次. 化学通报, **2010**, 73(1), 88–92.
- 4 励杭泉,张晨,吴丝竹. 高分子物理本科教学之我见. 高分子通报, **2008**, (10), 60–64.
- 5 华幼卿,金日光. 高分子物理. 5版. 北京:化学工业出版社, **2019**, 101–102.